

# 铀转化电解制氟稳定运行影响因素分析

宋传令

(中核二七二铀业有限责任公司, 湖南 衡阳 421000)

**摘要:** 铀转化生产过程主要包括氟化、氢氟化、电解制氟工序, 其中电解制氟工序和氟化工序是影响产能和连续稳定运行的主要因素。通过对电解制氟的原理和现状分析, 针对性研究了氟化氢加料、碳板运行维护、电解质运行参数等对电解制氟工艺运行的影响, 分析得到少量连续加料、碳板电流稳定控制的关键点, 通过优化氟化氢补加方式、去极化处理工艺、碳板电流监测、定期更换电解质等措施, 使电解制氟工艺运行更加稳定高效。

**关键词:** 铀转化; 电解制氟; 氟化氢加料; 碳板; 电解质

**中图分类号:** TL214 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)01-0061-10

**DOI:** 10.13426/j.cnki.yky.2024.05.01

铀转化生产工艺过程主要包括氢氟化、电解制氟、氟化等工序。氢氟化工序一般采用独立系统, 将二氧化铀与氟化氢反应生成四氟化铀, 可连续或间断运行, 四氟化铀的质量和产量是影响铀转化连续生产的主要因素。电解制氟工序将氟化氢电解成氟气, 一般采用连续运行方式, 氟气浓度、产量和供给的连续性是影响铀转化过程产生的主要因素。氟化工序将氢氟化工序生成的产物与氟气反应, 生成铀转化产品(六氟化铀), 氟化反应的控制和产品的收集是影响铀转化过程的主要因素。保证电解制氟工序的连续稳定运行对铀转化生产具有重要意义。

电解制氟工序主要采用中温电解制氟技术, 其主要设备为 10 kA 中温电解槽。在生产过程中, 电解制氟工序出现了氟化氢补加不连续、精度不够、碳阳极板(以下简称碳板)使用寿命不稳定、电解质粉尘骤增等情况, 部分生产单位开展了氟化氢供料、碳板质量改进等技术研究。针对氟化氢补加, 周萍<sup>[1]</sup>采用定量罐开展了液相 HF 加料技术研究, 但供料管线较为复杂、设备数量过多, 未能实现连续自动化操作; 张奎等<sup>[2]</sup>研制了电解自动加氟化氢设备, 但该设备适用于间断加料。针对碳板制作和运行维护, 常宇等<sup>[3]</sup>开展了中温电解制氟专用碳板制备技术研究, 碳板使用寿命达 5 个月, 满足了电解制氟基本要求; 冀延治等<sup>[4]</sup>

对电解制氟中碳电极极化进行了分析并给出了应对措施, 其中高电压去极化使用较为广泛, 机械打磨法未见广泛使用; 张攀<sup>[5]</sup>对碳板的制造工艺进行了研究, 但该技术未得到工业应用。针对电解质的净化和精制研究, 也未得到大规模的应用和推广<sup>[6]</sup>。

国外相关企业对电解制氟的研究比较深入, 对熔融氟化氢电解质中微量水分和固态氟化锂对阳极效应的影响<sup>[7]</sup>, 以及系列氟化物添加剂对中温电解制氟极化的影响<sup>[8]</sup>进行了研究。据了解, 国外部分电解制氟工业可连续稳定运行 1 年以上。

随着核工业的发展和氟化工序在各领域的应用, 提升电解制氟稳定运行能力非常重要。本研究通过优化电解制氟加料技术、碳板运行过程、电解质组成等, 旨在提高电解制氟系统的稳定运行能力。

## 1 电解制氟工序概况

### 1.1 KF-HF 体系相图

目前, 大规模的氟气生产均是通过熔盐电解法实现的<sup>[9]</sup>。工业制氟以 KF-HF 体系为基础, 在熔融态的电解质内通直流电制造氟气, 有高温、中温、低温 3 种电解制氟工艺, KF-HF 体系的蒸汽压、熔点与组成的关系见图 1<sup>[10]</sup>。低温工艺的

收稿日期: 2024-05-13

第一作者简介: 宋传令(1981—), 男, 陕西铜川人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为铀纯化转化工艺、安全环保。

操作温度为  $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ , 电解质为  $\text{KF}\cdot n\text{HF}$ ; 中温工艺的操作温度为  $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ , 电解质为  $\text{KF}\cdot(1.8\sim 2.0)\text{HF}$ ; 高温工艺的操作温度在  $245\sim 310^{\circ}\text{C}$ , 电解质为  $\text{KF}\cdot\text{HF}$ <sup>[11]</sup>。

虚线表示不同 HF 蒸汽压时熔点与组成的关系; I 区低温制氟, II 区高温制氟, III 区中温制氟。

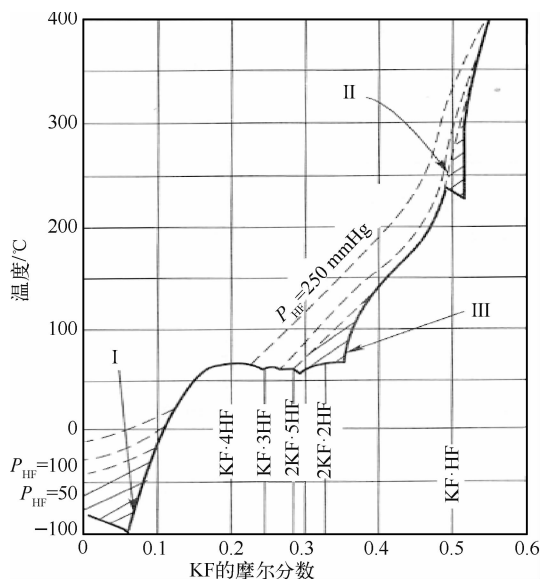


图1 KF-HF体系相图

Fig. 1 Phase diagram of KF-HF system

## 1.2 中温电解制氟工艺

常用的氟气制备工艺是中温电解制氟工艺, 根据制氟能力的不同, 中温电解制氟设备有 3000A、6000A、10000A 及 20000A 等规格。中温电解制氟反应器结构见图 2。设备主体采用碳钢材质, 阳极采用碳板或镍板, 实际中主要以碳板为阳极<sup>[12-13]</sup>, 碳板是含碳素材料的混合制品, 成分以无定形碳为主, 不能含有石墨; 阴极采用碳钢百叶窗; 在阴、阳极中间设置蒙乃尔材质隔膜, 将阴阳极空间分割为 2 个单独的腔室, 方便分别收集阳极产生的氟气与阴极产生的氢气, 同时可避免两者混合发生爆炸。

在中温电解制氟实际运行时, 将  $\text{KHF}_2$  与 HF 按照物质的量比 1:1 的比例投入电解槽内, 加热至  $80^{\circ}\text{C}$  以上, 使其熔化为熔融电解质; 熔融电解质将碳板、隔膜、阴极板浸没, 形成隔离开来的阳极气体腔室和阴极气体腔室。在直流电的作用下, 氟离子、氢离子电离形成氟气和氢气, 电解质中的氟化氢比例不断降低, 为了保证电解质的稳

定需要补充氟化氢以保证电解反应的顺利进行。

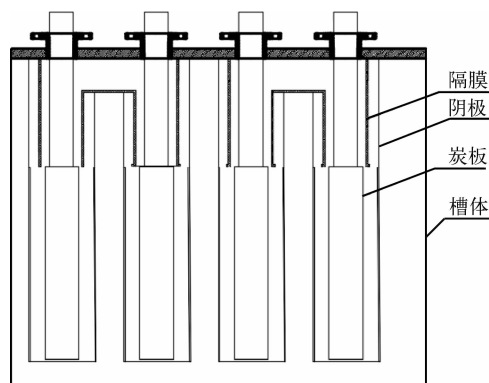


图2 10 kA 中温电解制氟反应器结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of 10 kA medium-temperature electrolytic fluorine reactor

由于电离作用的影响, 在阴阳极板上会产生极化反应, 导致电解电压升高、电流降低, 极化严重时电解反应将不能进行。在电解运行过程中, 会在碳板表面形成钝化层, 降低碳板导电性能, 碳板的质量和运行维护也直接影响碳板的使用效果。另外, 电解质中的 HF 会腐蚀槽体、阴极板等部件, 使电解质中的铁离子含量增加; 随着铁离子含量的增加, 会在电解质中形成铁、钾、氟、氢等元素构成的大分子粉尘, 导致气路堵塞, 严重影响氟气、氢气的顺利排出, 长时间的大量粉尘积聚会导致过滤系统失效粉尘随着气流进入后面系统, 并在膜压机膜片上附着, 导致膜压机膜片压缩时出现破裂。

## 2 中温电解制氟工艺影响因素分析

在实际生产中, 氟化氢补加、碳板运行维护、电解质维护等对电解制氟工艺连续稳定运行的影响较大。

### 2.1 氟化氢补加的影响分析

在中温电解制氟过程中, 需补加氟化氢以保证电解质的成分, 确保电解效率。电解质的主要成分是  $\text{KF}\cdot(1.8\sim 2.0)\text{HF}$ , HF 的摩尔分数为  $64\%\sim 66\%$ , 电解质的熔点在  $73\sim 80^{\circ}\text{C}$ <sup>[14]</sup>, 电解质的酸度控制在  $38\%\sim 42\%$ 。在电解制氟过程中, 随着反应的进行, 熔融盐中的  $\text{F}^-$  和  $\text{H}^+$  不断被消耗,  $\text{KF}\cdot\text{HF}$  的配比变大, 酸度降低, 使熔盐体系逐步向图 1-II 区移动; 当氟化氢的补加量大于实际消耗量时, 熔盐体系  $\text{KF}\cdot\text{HF}$  的配比变小, 酸

度升高,使熔盐体系逐步向图 1-I 区移动。故在运行过程中需连续准确地补加氟化氢。

同时,在电解槽运行过程中氟化氢的酸度对碳板的使用寿命有着直接的影响。当酸度过高时,碳板的腐蚀速度加快,碳板寿命缩短(表 1),

当碳板质量不佳时,碳板会出现蜂窝状腐蚀或大面积脱落(图 3);当酸度过低时,在碳板表面易发生浓差极化现象,使碳板运行电压升高,严重时会导致电解反应停止。

表 1 10 kA 中温电解槽酸度与碳板使用寿命统计

Table 1 Statistics of acidity and carbon plate service life of 10 kA medium temperature electrolytic cell

厂家	酸度/%	碳板平均使用寿命/月	规格及材质	备注
厂家 1	43.54	2.0	600 mm×300 mm×70 mm,无定形炭	酸度高,寿命短
厂家 1	42.86	2.7		酸度高,寿命短
厂家 1	42.46	2.6		酸度高,寿命短
厂家 1	41.73	2.8		酸度低,寿命长
厂家 1	40.37	3.5		酸度低,寿命长
厂家 1	39.80	3.2		酸度低,寿命长
厂家 2	39.69	3.5		酸度高,寿命短
厂家 2	39.58	3.0		酸度高,寿命短
厂家 2	39.46	4.5		酸度低,寿命长
厂家 2	38.52	4.0		酸度低,寿命长

注:统计时,除酸度差异外,其他运行参数均保持一致。



图 3 10 kA 中温电解槽碳板损坏情况

Fig. 3 Damage and corrosion of carbon plates in 10 kA medium-temperature electrolytic reactor

为保证电解质体系组分和酸度的稳定,需及时、连续补加 HF,在实际生产过程中,为保证氟化氢吸收效率和计量准确性,应主要解决以下问题。

### 2.1.1 氟化氢夹带的影响

电解运行过程中,电解体系温度一般在 80℃ 以上,当补加 HF 时,部分 HF 挥发,形成氟气与 HF 的混合气体。该种情况会导致物料的浪费并可能污染后续处理工序,从而对六氟化铀反应造

成不利影响。采用红外光谱法进行现场测量,氟气中 HF 的含量约为 8%。

HF 的夹带主要是由电解质中 HF 的挥发和加料的 HF 未被完全吸收造成的。电解过程中的放热反应可使 HF 溢出,造成 HF 的挥发夹带;HF 的加料过程与 HF 被电解液吸收过程存在速度差,导致部分 HF 未能被完全吸收而挥发。降低 HF 加料速度和压力,可以减少 HF 的夹带(表 2)。

表 2 氟化氢加料压力与氟化氢夹带浓度统计

Table 2 Statistics of hydrogen fluoride feeding pressure and hydrogen fluoride entrainment concentration

氟化氢加料压力/kPa	氟化氢加料速度/(kg/h)	HF 夹带浓度/%	氟化氢加料温度/℃
20.0	16.0	10.14	50
21.0	16.5	10.44	50
22.0	17.0	11.94	50
17.0	13.0	7.87	50
18.0	14.0	8.17	50
19.0	15.0	9.02	50

### 2.1.2 氟化氢计量的影响

#### 1) 氟化氢计量难点

电解制氟反应是连续进行的,氟化氢的补加方式也是连续的。但由于工艺情况和单台设备产能的限制,氟化氢的连续补加量较小。依据法拉第电解定律计算,运行电流 8 kA 以内时,氟化氢补加量一般不超过 8 kg/h。针对氟化氢补加量的直接测量,存在一定的困难。氟化氢通常以缔合分子(HF)<sub>n</sub>形式存在<sup>[15]</sup>,解缔状态的氟化氢不能选用体积流量计进行计量。在铀转化生产线,采用氟化氢气相供料,供料压力在 15~20 kPa,存在压力及温度波动大、压差小、流量小、气体组分不稳定、密度难以确定等问题,氟化氢的计量对仪表要求较高。同时,由于氟化氢具有极强的腐蚀性,高精度的测量元件被腐蚀的风险大,而进行防腐处理会影响设备的精密密度。因此,在微压状态下准确测量小流量氟化氢的难度较大,存在成本高、准确度低、设备寿命短等问题。

#### 2) 氟化氢计量方式

在工业生产中,主要采用间接测量方式计量氟化氢补加量,可采用雷达液位计进行液位监测、电子秤测量槽体质量进行物料平衡监测、手动分析酸度进行电解质成分监测等间接测量方式。雷达液位计测量的电解质是沸腾状态的液面,测量结果受不同沸腾度液面膨胀系数的影响,受粉尘干扰影响也较大。电子秤测量对密封性要求高,硬连接多,精度要求高,变化灵敏,设备成本高。手动分析酸度,取样、放置时间等测量干扰因素多。

#### 3) 氟化氢加料方式

国内电解制氟中氟化氢补加量的测量,可根据加料时物料的状态、加料控制方式进行简单分类。根据加料时物料的状态分为气相、液相加料,气相

加料工艺主要是将 HF 气化后进行解缔,形成单分子 HF 气体,采用流量计进行计量;液相加料工艺主要是将冷态(<19.4℃)HF 通过供料管供电解槽使用,液相加料可减少 HF 气化过程所需的设备。根据加料的控制方式分为间断性、连续性加料,间断性加料工艺主要是将一段时间内电解槽所需的氟化氢一次性加入电解槽中,由于间隔周期不同该工艺会导致电解槽内酸度发生一定波动,该工艺设备简单、计量精度要求不高;连续加料工艺是将氟化氢连续均匀地加入电解槽内,电解槽内酸度基本维持稳定,该工艺设备复杂、需精确计量装置。

国内同类企业的氟化氢加料方式基本为间断加料(图 4~图 5),存在设备数量大、人员操作量大、集中控制不便等问题(图 4),采用电子秤对电解槽整体进行称重(整体质量约 10 t)加料,存在量程大、精度要求高(~1 kg)、费用高等问题(图 5)。

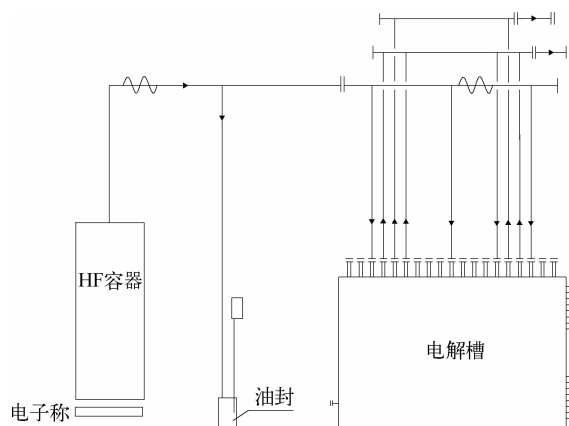


图 4 电解制氟 HF 加料质量计量法示意图 1  
Fig. 4 HF feeding mass metering method 1 for electrolytic fluorine production

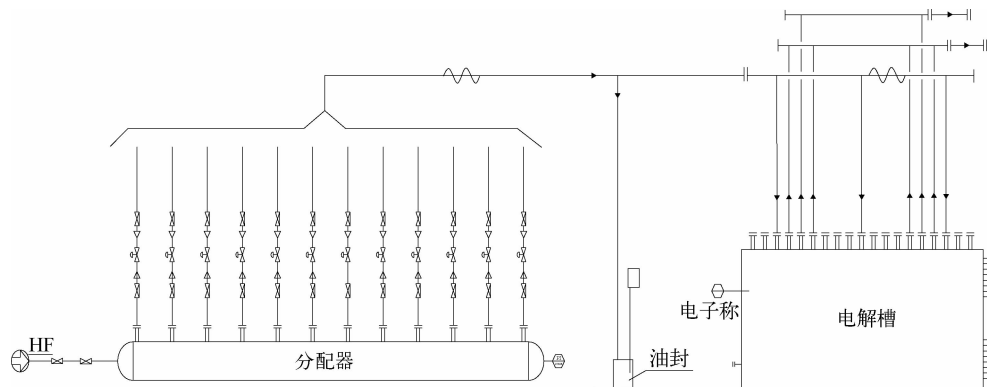


图 5 电解制氟 HF 加料质量计量法示意图 2

Fig. 5 HF feeding mass metering method 2 for electrolytic fluorine production

## 2.2 碳板运行维护的影响

碳板作为电解制氟的阳极板,它的性能和运行维护效果直接影响电解制氟的生产稳定性和生产成本,决定着氟气的产量和质量。通过改进碳板连接方式、优化碳板运行控制来延长碳板的使用效果和使用寿命。

### 2.2.1 碳板连接方式的影响

目前,国内主要的碳板连接方式有导杆式连接和夹板式连接。导杆式连接主要是在碳板的纵面中心位置打孔安装铜导杆(图 6a),该方式具有碳板安装简单、碳板使用面积大、运行电流高等优点;但在纵向孔位置易形成薄弱受力区域,导致破裂。夹板式连接主要是对碳板的横面打孔,用螺栓和铜夹板进行固定(图 6b),该方式具有碳板与夹板连接的导电面积大、方便二次利用等优点;但在夹板处易断裂,运行电流相对较低。

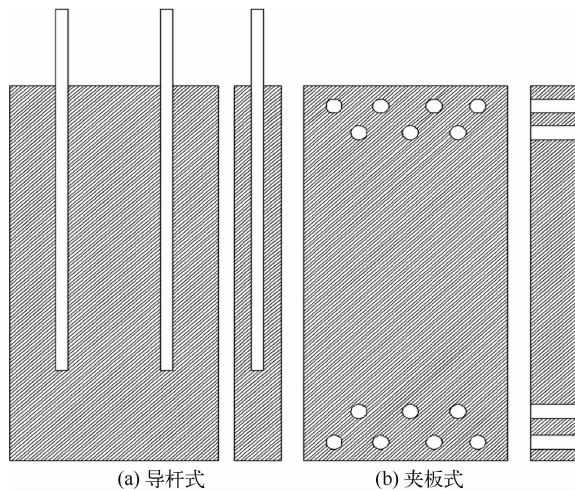


图 6 碳板连接示意图

Fig. 6 Connection diagram of carbon plate

在实际生成中,导杆式碳板使用电流可稳定在 7 kA 运行,最长运行 17 个月,平均运行 4~6 个月;夹板式碳板使用电流可稳定在 6 kA 运行,最长运行 10 个月,平均运行 3~5 个月,见表 3。导杆式碳板比夹板式碳板运行电流高、运行稳定性好;但导杆式碳板价格较为昂贵,比夹板式碳板价格约高 30%。在追求高产能时,导杆式碳板有相对优越性;在追求成本控制时,夹板式碳板具有相对优越性。

表 3 碳板运行情况统计

Table 3 Operation statistics of carbon plate

连接方式	厂家	最高使用寿命/月	最低使用寿命/月	平均使用寿命/月
导杆式	厂家 1	17	2	~4
导杆式	厂家 2	9	4	~6
夹板式	厂家 1	10	3	~5
夹板式	厂家 2	7	3	~3

### 2.2.2 碳板运行控制的影响

碳板的运行控制主要是从碳板的脱水作业、极化处理、运行电流、运行监测等方面进行,目的在于降低外在因素对碳板使用寿命的影响。

#### 1) 脱水作业的影响

电解质和碳板的原材料中均含有微量的水分<sup>[15]</sup>,水优先发生电解反应,生成氧气和氢气。氧气与氟气可能发生爆炸反应,导致电解槽、碳板破损<sup>[16]</sup>。在使用碳板前,需要对其进行脱水处理。

在 2017—2021 年,采用低电流( $\leq 1$  kA)缓慢脱水,脱水 48 h,待电解槽内无爆鸣声后停止脱水。低电流脱水在碳板表面进行电解的反应面积小,导致部分碳板浸泡在电解质中后,存在腐蚀风险。同时,低电流脱水会长时间占用电解槽,对连续生产不利。经统计,低电流脱水后碳板的使用寿命为 2~3 个月。

在 2022 年后,采用高电流( $\geq 3$  kA)快速脱水,脱水 24 h,待电解槽内无爆鸣声后停止脱水。该方法碳板电流提升速度快,脱水周期短,投入生产快。经统计,脱水后碳板的使用寿命为 4~6 个月。

#### 2) 极化处理的影响

碳板在电解过程中会逐步发生极化<sup>[17]</sup>,在碳板表面形成一层导电性极差的薄膜。当极化现象发生时,碳板导电作用下降,电压升高,大部分电能发热损失;极化严重时,使极化电压超过电力输出设备的上限电压,导致停机。

一般采用高压处理法和物理打磨法对碳板进行消除极化影响的处理(简称去极化处理)。高压处理法是指用远高于正常生产电压(12 V)的电压对碳板进行处理,采用稳定电流调整电压等方式,通过电流击穿、发热燃烧等将氟化物膜进行消

除;该法可直接对碳板进行处理,不需要拆开设备,但处理效果不稳定。物理打磨法是指将碳板拆出电解槽,使用打磨工具对碳板表面进行打磨,打磨后清理干净碳板表面再次投入使用;该法的处理效果较好,但需拆开电解槽并打磨,检修工作量大。

在碳板脱水完成后,建议对碳板进行高压反冲处理。在实际生产中,高压反冲一般控制电流在 2 kA 以内、电压在 90 V 以内,电压随着处理过程进行出现先升高后降低的现象,当电压出现骤降时高压反冲处理结束。在碳板运行较长时间后,碳板出现极化现象时,建议采取物理打磨进行处理,以减少高电压对碳板材质造成的损坏。一般情况下,碳板去极化处理次数控制在 3 次以内。

### 3) 运行电流控制的影响

在电解制氟过程中,运行电流的变化与碳板使用寿命、产生氟气质量有一定的关系<sup>[18]</sup>。本工艺采用 10 kA 中温电解槽,电流由 0 A 提至 10 kA;随着电流的提高,碳板由于受到热应力和氟气气泡的冲击导致碳板破损和老化,碳板表面的损耗逐步加大。当碳板运行在 7 kA 时,电解槽运行较为稳定,碳板使用寿命较长,生产的氟气含量可达 90% 以上;当碳板运行在 8 kA 时,碳板使用寿命较短,极化现象较严重。

因此,在运行过程中,应阶梯式缓慢升降电流,以减少电流剧烈波动对碳板的影响。对同厂家、同批次碳板进行的试验发现,电流升降次数与碳板使用寿命成正相关。

### 4) 运行监测的影响

在碳板投入运行后,需对碳板的运行状态进行跟踪和分析。中温电解制氟工艺具有强腐蚀、

高温、易燃易爆、电磁作用等特性<sup>[19]</sup>,在设备运行过程中不能直观地观察碳板运行情况。目前,采用电流分布测量对碳板运行情况进行跟踪和分析,如发现电流出现偏流和分布不均匀,则及早进行处理。以运行电流 7 kA 为例,在电解槽内共设置 8 组 16 根导杆,每根导杆的电流理论值为 437.5 A,电解槽电流测量点位分布见图 7。

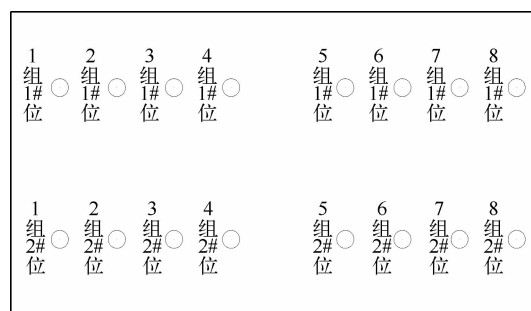


图 7 10 kA 中温电解槽电流测量点位分布

Fig. 7 Distribution of current measurement points for 10 kA medium-temperature electrolytic reactor

在实际运行过程中,电解槽运行采用恒定电流、调整电压的控制方式,8 组导杆电流来自同一台供电设备且并联运行。由于电解质的分布、单块碳板的质量和组装等差异,导致存在电阻不同情况,同组导杆上的电流在不同位置测量会有差异,某天的电流测量分布统计结果见表 4。可以看出,在实际运行过程中电解槽 8 组导杆上的电流分布存在不均匀性。每组导杆由 2 根铜导杆组成,铜导杆下端通过铜横梁与 3 块碳板连接,每组中 3 块碳板的电流分布也存在不均匀性(图 8)。

表 4 某天单台电解槽电流测量分布统计

Table 4 Current distribution measurement statistics on a day

应分布 电流/A	1 组		2 组		3 组		4 组		5 组		6 组		7 组		8 组	
	1 #	2 #	1 #	2 #	1 #	2 #	1 #	2 #	1 #	2 #	1 #	2 #	1 #	2 #	1 #	2 #
396	412	180	309	491	373	520	356	300	315	299	624	346	690	291	402	430
377	366	164	293	454	353	496	383	385	282	270	563	312	663	274	365	410
374	119	268	444	292	498	363	383	390	279	300	313	582	286	692	406	372
381	154	359	443	297	505	365	381	398	255	270	318	584	292	717	400	372

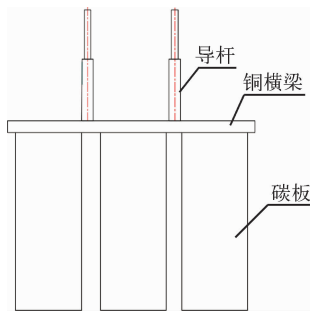


图 8 电解槽单组导杆与炭板的连接方式

Fig. 8 Connection method between a single set of guide rods and carbon plates in the electrolytic reactor

在运行一段时间后,某组导杆发生极化或其他故障时,该组的电阻升高,电流降低;其他 7 组出现电流增高,长时间运行会加剧极化反应现象,严重时还会因单组电流过载而损坏碳板。实际生产表明,当某组电流低于应分布电流 50% 以上时,应适当降电流运行;当电流低于应分布电流 80% 以上时,应对该组进行去极化处理。但有时会出现某组电流分布为 0 A,在进行去极化处理,电流分布仍为 0 A,这种情况考虑该组碳板已损坏。

### 2.3 电解质的影响

在中温电解制氟过程中,当氟气脱离电解质时,

会带出微量的电解质粉尘<sup>[20]</sup>。随着运行时间的延长,在管道内、设备内会累积大量的电解质粉尘。这些粉尘堆积在弯头、长管段中部、阀门等位置(图 9),导致系统堵塞,使氟气不能顺利输送至六氟化铀生成系统。电解质内部铁离子的增多,导致 KF-HF 电解质体系被破坏,形成了包含铁、钾、氟的配合物<sup>[21]</sup>。

粉尘中的铁离子含量较电解质中的铁离子含量高(表 5)。对电解质进行静置处理,使粉尘沉淀在电解槽底部,然后将上层清液转移至干净的电解槽,可实现电解质的净化(表 6)。但当电解质中铁离子的含量大于 4% 时,静置分离效果不明显,此时应更换电解质。



图 9 电解制氟工艺管道粉尘堵塞情况

Fig. 9 Dust blockage in the process pipeline during electrolytic fluorine production

表 5 粉尘中铁离子含量统计

Table 5 Statistics of iron ion content in dust

取样位置	粉尘中铁离子含量/%	电解质中铁离子含量/%	取样方法	分析方法
电解槽除尘器	17.9	1.56	圆锥四分法	原子发生光谱法
氟气总管除尘器	12.0	1.42	圆锥四分法	原子发生光谱法
氟气总管	15.8	1.57	圆锥四分法	原子发生光谱法
氟气总管	14.7	1.39	圆锥四分法	原子发生光谱法

表 6 电解质静置效果统计

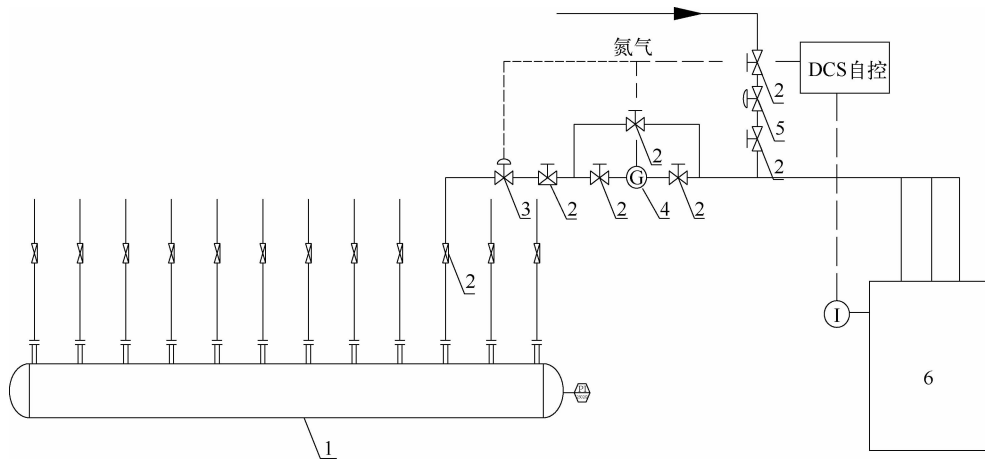
Table 6 Statistics of electrolyte static effect

静置前铁离子含量/%	静置后电解质铁离子含量/%	分析方法
3.2	1.7	ICPAES
2.5	1.5	ICPAES
3.6	1.8	ICPAES
2.9	1.4	ICPAES
3.1	1.6	ICPAES
3.0	1.6	ICPAES
2.8	1.5	ICPAES

## 3 优化措施及效果

### 3.1 氟化氢补加优化

为了实现氟化氢的连续和精确补加和自动化控制,在原工艺手动加料的基础上,在电解槽进口处设置质量流量计、自动控制模块等设备(图 10)。该方案可以实现自动化运行,根据电解槽的需要实时补加氟化氢,实现电解质中 KF-HF 的配比稳定和并减少氟化氢夹带。在实际运行过程中,氟化氢加料可以实现 24 h 不间断运行,单位时间加料速度根据实际生产情况控制,持续运行一周后酸度基本稳定(表 7~表 8)。



1—HF分配器;2—截止阀;3—气动阀;4—质量流量计;5—电磁阀;6—电解槽。

图10 氟化氢自动加料示意图

Fig. 10 Schematic diagram of automatic feeding HF

表7 HF自动加料情况统计

Table 7 Statistics of HF automatic feeding situation

加料时间/天	运行电流/kA	加料前酸度/%	加料后酸度/%	变化绝对值/%	酸度变化/%
7	7.5	39.5	39.9	0.4	+1.01
6	7.0	38.4	38.3	0.1	-0.26
7	6.5	39.4	39.8	0.4	+1.02
7	6.0	39.2	39.5	0.3	+0.77
6	5.0	40.1	39.8	0.3	-0.50
6	4.0	39.7	40.0	0.3	+0.76
6	3.0	40.1	40.3	0.2	+0.50

表8 HF手动加料情况统计

Table 8 Statistics of HF manual feeding situation

加料时间/天	运行电流/kA	加料前酸度/%	加料后酸度/%	变化绝对值/%	酸度变化/%
7	7.0	38.5	40.0	1.5	+3.90
7	7.0	38.9	39.6	0.7	+1.80
7	6.5	39.0	38.2	0.8	-2.05
7	6.0	39.7	38.0	1.7	-4.28
7	5.0	40.5	38.4	2.1	-5.19
6	4.0	39.4	37.9	1.5	-3.81
6	3.0	40.2	38.1	2.1	-5.22

### 3.2 碳板运行维护优化

根据生产能力和任务,合理搭配不同的碳板型号,可以在提高电解制氟能力的同时适当降低生产成本。碳板采用高电流脱水,可快速去除水分,有利于提升碳板的利用率。在进行碳板的去

极化处理时,可以先采用高压反冲处理;当高压反冲处理2次以上时,再采用物理打磨法进行处理,这样可以有效延长碳板的使用寿命。对碳板运行电流的控制应以稳定、平滑为主,尽量减少电流骤升骤降,运行中可通过测量电流分布来预测碳板

运行状况,当发现偏流 50%时应及时调整运行电流,当偏流 80%以上时应及时进行处理。

### 3.3 电解质优化

通过静置可以降低电解质中的铁离子含量,但优化效果还有较大提升空间。后续需开展进一步研究,如加入氟化镍等添加剂共沉淀,进一步降低电解质中的铁离子含量。

## 4 结论

氟化氢补加是调整电解制氟电解槽运行状态的最重要手段,实现精确、连续、远程安全加料,对电解槽稳定运行至关重要。通过去极化处理、脱水控制、电流控制等手段,可以有效提升碳板使用效果。电解质在使用过程中易老化,进而影响电解槽运行,通过更新和净化电解质可有效抑制粉尘的产生。

### 参考文献:

- [1] 周萍. 10kA 中温制氟电解槽中液态供料技术和碳阳极板螺孔浸渍技术的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
- [2] 张奎, 冉康德, 林百志, 等. 电解槽自动加氟化氢的装置: 201821191974. 2[P]. 2019-07-05.
- [3] 常宇, 王来喜, 张慧忠, 等. 中温电解制氟专用炭阳极板制备技术研究[J]. 中国核电, 2018, 11(3): 322-326. CHANG Yu, WANG Laixi, ZHANG Huizhong, et al. Study on the preparation technology of appropriate carbon anode plate for medium temperature fluorine electrolysis[J]. China Nuclear Power, 2018, 11(3): 322-326(in Chinese).
- [4] 冀延治, 王少波. 电解制氟中碳电极极化及其应对措施[J]. 舰船科学技术, 2006, 28(2): 86-88. JI Yanzhi, WANG Shaobo. Polarization of carbon electrode and its steps for replying in manufacture of fluorine[J]. Ship Science and Technology, 2006, 28(2): 86-88(in Chinese).
- [5] 张攀. 制氟碳阳极的制备工艺研究与工业化运行验证[D]. 成都: 四川大学, 2021.
- [6] 崔武孝, 刘永生. 制氟电解槽 KF·2HF 电解质精制研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2001, 81(3): 27-30. CUI Wuxiao, LIU Yongsheng. Study on electrolyte refining of KF·2HF for fluorine electrolyzer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2001, 81(3): 27-30(in Chinese).
- [7] 仲丸子健, 冈尾寓, 渡边信阿津, 等. 熔融氟氢化钾电解质中微量水分和固态氟化锂对阳极效应的影响[J]. 黎明化工, 1989(1): 47-50+58. NAKAMMARU Keni, OKAO Yu, WATANABE Nobuazu, et al. Influence of trace moisture and solid lithium fluoride in molten potassium hydride electrolyte on anode effect[J]. Liming Chemical, 1989(1): 47-50+58(in Chinese).
- [8] WATANABE N, NAKAJIMA T, INO T, et al. Structure of fluorine-graphite intercalation compound formed on carboneous electrode in KF·2HF [C] // Proceedings of the second Japan-China bilateral conference on molten salt chemistry and technology. Yokohama, Japan: [s. n.], 1988, 91.
- [9] 李国雄. 电解制氟[J]. 浙江化工, 1993, 24(4): 34-37. LI Guoxiong. Electrolytic fluorination [J]. Zhejiang Chemical Industry, 1993, 24(4): 34-37(in Chinese).
- [10] 栗万人, 魏刚, 姚守忠. 铀转化工艺学[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2012.
- [11] 周剑良, 程晓龙, 赵修良, 等. 电解制氟工艺现状及发展[J]. 科技导报, 2013, 31(23): 71-74. ZHOU Jianliang, CHENG Xiaolong, ZHAO Xiuliang, et al. Status and development of the preparation of fluorine gas by electrolysis cell[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(23): 71-74(in Chinese).
- [12] 王兆吉. 六氟化硫制备工艺进展[J]. 黎明化工, 1993(2): 22-24. WANG Zhaoji. Progress of preparation technology of sulfur hexafluoride[J]. Liming Chemical, 1993(2): 22-24(in Chinese).
- [13] 刘永生. 电解制氟阳极板的发展[J]. 低温与特气, 2016(34): 5-10. LIU Yongsheng. The development of anode for preparation of fluorine[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2016(34): 5-10(in Chinese).
- [14] 何双材, 倪航, 项文勤, 等. 电解制氟技术研究进展[J]. 浙江化工, 2023, 54(1): 1-6. HE Shuangcai, NI Hang, XIANG Wenqin, et al. Research progress of electrolytic fluorine production technology [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(1): 1-6(in Chinese).
- [15] 郑大庆, HelmutKnapp. 含强缔合氟化氢体系的热力学模型[J]. 化工学报, 1997(48): 28-34. ZHENG Daqing, HelmutKnapp. Thermodynamic model for systems containing strong associated hydrogen fluoride[J]. CIESC Journal, 1997(48): 28-34(in Chinese).

- [16] HENRI, GROULT. Electrochemistry of fluorine production [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 119(2):173-189.
- [17] 聂剑飞, 李存玉. 电解制氟碳板电极极化原因分析及应对措施 [J]. *广州化工*, 2013, 41(9):205-206.  
NIE Jianfei, LI Cunyu. Cause analysis and countermeasures of carbon plate electrode polarization produced by fluorine electrolysis [J]. *GuangZhou Chemical Industry*, 2013, 41(9):205-206 (in Chinese).
- [18] WADSWORTH H J, PETER A. Fluoridation method. US, US7935852 [P]. 2011-05-03.
- [19] VUKASIN J, CRASSOUS I, MOREL B. Multiphysics model of a fluorine electrolysis cell [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2017, 40(5):854-861.
- [20] KIRSCH P. *Modern fluoroorganic chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications* [M]. John Wiley & Sons INC, 2013.
- [21] 赵纪峥, 牛学坤, 张景利, 等. 制氟电解槽阳极极化的控制方法 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2010, 8(2):42-45.  
ZHAO Jizheng, NIU Xuekun, ZHANG Jingli, et al. Control methods of anode polarization in fluorine electrolyzer [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(2):42-45 (in Chinese).

### Factors Affecting Stable Operation of Electrolytic Fluorine Production in Uranium Conversion

SONG Chuanling

(No. 272 Uranium Co., Ltd., CNNC, Hengyang 421000, China)

**Abstract:** Uranium conversion production mainly includes fluorination, hydrofluorination, and electrolytic fluorine production processes. Among which the electrolytic fluorine production process and fluorination process are the main factors affecting production capacity and continuous and stable operation. Based on the analysis of the principle and current situation of electrolytic fluorine production, the influences of hydrogen fluoride feeding, carbon plate operation and maintenance, electrolyte operation parameters, etc. on the operation of electrolytic fluorine production process were studied. The key points of control of a small amount of continuous hydrogen fluoride feeding and carbon plate current stability were analyzed. Measures such as optimization of hydrogen fluoride feeding mode, depolarization treatment process, carbon plate current monitoring, and regular electrolyte replacement were adopted. The operation of electrolytic fluorine production process is more stable and efficient.

**Key words:** uranium conversion; electrolytic fluorine production; hydrogen fluoride feeding; carbon plate; electrolyte